

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-279438

(43)Date of publication of application : 12.10.1999

(51)Int.Cl.

C09D 1/00

B32B 27/18

C01G 15/00

C01G 19/00

C09D 5/24

H01B 5/14

(21)Application number : 10-081667

(71)Applicant : SUMITOMO OSAKA CEMENT CO
LTD

(22)Date of filing : 27.03.1998

(72)Inventor : ISHIKAWA MASAOKI
YOSHIKAWA TOSHIHARU**(54) COATING MATERIAL FOR FORMING TRANSPARENT ELECTROCONDUCTIVE FILM AND FORMATION OF TRANSPARENT ELECTROCONDUCTIVE FILM****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject coating material of tin-doped indium oxide having both excellent transparency and high conductivity by including an indium compound, a tin compound and a compound containing a specific element.

SOLUTION: This coating material comprises (A) an indium compound, (B) a tin compound and (C) a compound containing one or more elements selected from W, Cr and Mo. The content of the dopant of indium oxide contained in the coating material is preferably 2-25 mol.%, more preferably 5-13 mol.% based on indium and that of one or more selected from W, Cr and Mo is preferably 0.005-0.3 mol.%, more preferably 0.01-0.03 mol.%. A chelate complex synthesized from indium nitrate, tin oxalate and acetyl acetone is preferably used as the component A and the component B as raw materials and a chloride W, Cr or Mo is preferably used as the dopant.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 06.08.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2002-16992

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 04.09.2002

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-279438

(43) 公開日 平成11年(1999)10月12日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

C 0 9 D 1/00

C 0 9 D 1/00

B 3 2 B 27/18

B 3 2 B 27/18

J

C 0 1 G 15/00

C 0 1 G 15/00

19/00

19/00

C 0 9 D 5/24

C 0 9 D 5/24

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-81667

(22) 出願日

平成10年(1998)3月27日

(71) 出願人 000183266

住友大阪セメント株式会社

東京都千代田区神田美土代町1番地

(72) 発明者 石川 真章

千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セ
メント株式会社新規技術研究所内

(72) 発明者 吉川 逸治

千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セ
メント株式会社新規技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 土橋 皓

(54) 【発明の名称】 透明導電膜形成用塗料および透明導電膜

(57) 【要約】

【課題】 特に、優れた透明性と高い導電性とを兼ね備えたITO系の透明導電膜形成用塗料および透明導電膜を提供することを課題とする。

【解決手段】 インジウム化合物と、錫化合物と、W, Cr, Moのうち少なくとも1種以上の元素を含む化合物とを有する透明導電膜形成用塗料と、この透明導電膜形成用塗料を基板上に塗布し、焼成させて形成した透明導電膜を構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】インジウム化合物と、錫化合物と、W、Cr、Moのうち少なくとも1種以上の元素を含む化合物とを有することを特徴とする透明導電膜形成用塗料。

【請求項2】Inに対してSnを2～25モル%含有させることを特徴とする請求項1記載の透明導電膜形成用塗料。

【請求項3】Inに対してW、Cr、Moのうち少なくとも1種以上の元素を0.005～0.3モル%含有させることを特徴とする請求項1記載の透明導電膜形成用塗料。

【請求項4】請求項1～3のいずれかに記載の透明導電膜形成用塗料を基板上に塗布し、焼成させて形成したことを特徴とする透明導電膜。

【請求項5】酸化インジウムに対して、Snと、W、Cr、Moのうち少なくとも1種以上の元素とがドーパされていることを特徴とする請求項4記載の透明導電膜。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、透明導電膜形成用塗料および透明導電膜に関するものであり、特に、優れた透明性と高い導電性を兼ね備えた錫ドーパ酸化インジウム（ITO）系透明導電膜形成用塗料および透明導電膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、PDP、LCD、EL等の透明電極、あるいは、帯電防止膜、電磁波シールド、熱線反射ガラス等に使用される透明導電膜形成材料として、錫ドーパ酸化インジウム（以下ITOという）材料が知られており、また、透明導電膜の製造方法として真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法、塗布法等が知られている。

【0003】このうち、塗布法に関しては、次の二方法がある。

- ① インジウム化合物と錫化合物とを含有する塗料を、基板上に塗布、焼成し、熱分解することにより、ITOからなる透明導電膜を形成する。
- ② ITO超微粒子を分散させた塗料を、基板上に塗布、焼成し、熱分解することにより、ITOからなる透明導電性膜を形成する。

【0004】【問題点】このような従来の技術においては、PDP、LCD、EL等の透明電極、電磁波シールド等の透明導電膜としては、優れた透明性と高い導電性を兼ね備えた透明導電膜が必要とされており、錫ドーパ酸化インジウム系材料を用いた透明導電膜においても、導電性が十分でなく、導電性の向上の試みがなされていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の技術における問題点を鑑みて成されたものであり、この問題点を解消するため具体的に設定された課題は、特に、優

れた透明性と高い導電性とを兼ね備えたITO系の透明導電膜形成用塗料および透明導電膜を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明における請求項1に係る透明導電膜形成用塗料は、インジウム化合物と、錫化合物と、W、Cr、Moのうち少なくとも1種以上の元素を含む化合物とを有することを特徴とするものである。

【0007】請求項2に係る透明導電膜形成用塗料は、Inに対してSnを2～25モル%含有させることを特徴とする。

【0008】請求項3に係る透明導電膜形成用塗料は、Inに対してW、Cr、Moのうち少なくとも1種以上の元素を0.005～0.3モル%含有させることを特徴とする。

【0009】請求項4に係る透明導電膜は、請求項1～3のいずれかに記載の透明導電膜形成用塗料を基板上に塗布し焼成させて形成したことを特徴とするものである。

【0010】請求項5に係る透明導電膜は、酸化インジウムに対してSnと、W、Cr、Moのうち少なくとも1種以上の元素とがドーパされていることを特徴とする。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を具体的に説明する。ただし、この実施の形態は、本発明をより良く理解させるため具体的に説明するものであり、特に指定のない限り、発明内容を限定するものではない。

【0012】実施の形態における透明導電膜は、インジウム化合物と、錫化合物と、W（タングステン）、Cr（クロム）、Mo（モリブデン）のうち少なくとも1種以上を含む化合物とを有する透明導電膜形成用塗料を、基板上に塗布し、焼成させて形成したものであり、このうち酸化インジウムに対してSn（錫）と、W、Cr、Moのうち少なくとも1種以上の元素とがドーパされている透明導電膜が好ましく、このように形成した透明導電膜は、W、Cr、Moのうち少なくとも1種以上の元素のドーパントの作用で、キャリア電子濃度を高めるとともに、熱分解時にITO粒子の粒成長および結晶化が促進され、従来の方法により形成されたITO系透明導電膜に比べ、透明性を損わずに導電性の向上を図ることができる。

【0013】透明導電膜形成用塗料に含まれる酸化インジウムのドーパント含有量は、In（インジウム）に対してSnは2～25モル%、好ましくは5～13モル%含有させ、また、W、Cr、Moのうち少なくとも1種以上の元素は、Inに対して、0.005～0.3モル%、好ましくは0.01～0.03モル%含有させる。

【0014】このような透明導電膜形成用塗料は、熱分

解によりITO酸化物となるインジウム化合物、錫化合物とドーパントとなるW、Cr、Moのうち少なくとも1種以上の化合物と液媒体を含む塗布液であり、W、Cr、Moのうち少なくとも1種以上の元素のドーパントの作用で、キャリア電子濃度を高めるとともに、熱分解時にITO粒子の粒成長、および結晶化が促進され、高い電気伝導性を発現する。

【0015】原料となるインジウム化合物、錫化合物には、硝酸インジウムとシュウ酸錫およびアセチルアセトンから還元により合成したキレート錯体を用い、ドーパントであるW、Cr、Moには塩化物が好ましく使用される。

【0016】インジウム化合物で加熱分解して酸化物となるキレート錯体以外の化合物としては、塩化インジウム、硝酸インジウム等の無機塩、酢酸インジウム等の有機酸塩、インジウムイソプロポキシド、インジウムブトキシド等の金属アルコキシド等が用いられる。

【0017】錫化合物で加熱分解して酸化物となるキレート錯体以外の化合物としては、塩化錫、硝酸錫等の無機塩、酢酸錫等の有機酸塩、錫イソプロポキシド、錫ブトキシド等の金属アルコキシド等が用いられる。

【0018】インジウム化合物および錫化合物としてのキレート錯体は、より低温で熱分解可能であり、また塗布、乾燥時に膜の白化がなく、良好な塗工性が得られるため好ましく用いることができる。特に、アセチルアセトンで化学修飾されたキレート錯体は、他のキレート錯体に比べ熱分解が容易で、より低温で酸化物が得られるため好ましく用いられる。

【0019】キレート錯体の原料としてインジウム化合物、錫化合物に塩化物や酢酸塩等を、キレート剤には、ベンゾイルトリフルオロアセトン、フェノールアセト酢酸、フェノールアセト酢酸、アセト酢酸エチル、ベンゾイルアセトン等を用いることができる。

【0020】ITO中のInに対してSnの含有量は2～25モル%、より好ましくは5～13モル%で、これよりも少ないと電子のキャリア濃度が低く、抵抗値が高くなり、これよりも多いと酸化錫が粒界に析出し、抵抗値が高くなる。また、ドーパントであるWの添加量はITO中のInに対して0.005～0.3モル%、より好ましくは0.01～0.03モル%で、これよりも少ないと添加効果がなく、多いと逆に不純物として悪影響し、抵抗値が

高くなる。

【0021】液媒体には、主として有機溶媒である酢酸3-メトキシブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジアセトンアルコール、アセチルアセトン等が使用されるが、キレート錯体と混合でき、塗工性に問題ない有機溶媒であれば良い。

【0022】そして、塗布液中の固形分が In_2O_3 換算で6～10wt%となるように溶媒で希釈し、塗布液を調製する。固形分が6wt%以下では、一回の塗布、焼成で得られる導電膜の厚さが薄過ぎ、10wt%以上では膜中に欠陥が入り、抵抗値が高くなる。

【0023】透明導電膜形成用塗料を用いた塗布方法としては、スピンコート法、ロールコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法等が挙げられるが、特にスピンコート法、ロールコート法が好ましい。乾燥は、取扱いに問題なければ行う必要はないが、必要があれば100～120℃で5～10分間行っても良い。焼成温度としては、キレート錯体が熱分解し、かつ基板の変形温度以下であれば良い。

【0024】

【実施例】〔実施例1〕まず、 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を94.74gと、 SnC_2O_4 を5.649gと、 WC16 を0.032gとをアセチルアセトン105.26gに溶解させ、良く攪拌しながら温度105℃で2時間還流反応させ、 In-Sn-W のキレート錯体(SnがInに対して10.23モル%、WがInに対して0.03モル%)を合成した。つぎに、液状のキレート錯体を冷却後、酢酸3-メトキシブチルを添加して、良く攪拌し、固形分が In_2O_3 換算で8wt%の塗布液を作製した。そして、作製した塗布液をソーダライムガラス上に600rpmでスピンコートし、温度120℃のオープン中で10分間乾燥させた後、温度580℃で1時間焼成して膜厚2000Åの透明導電膜を得た。得られた透明導電膜の比抵抗は $8.52 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ であり、可視光線透過率は98%であった。

【0025】〔実施例2～8〕実施例1における各成分に代えて、表1の成分を使用し、その他は実施例1と同様に行った。

【0026】

【表1】

実施例	インジウム化合物	錫化合物	添加化合物	キレート剤	比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	透過率 (%)
実施例 2	$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 94.74g	SnC_2O_4 5.649g Sn が In に対して 10.23 モル%	WCl_6 0.032g W が In に対して 0.03モル%	アセト酢酸エ チル 136.91g	9.60×10^{-3}	98
実施例 3	$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 94.74g	SnC_2O_4 5.649g Sn が In に対して 10.23 モル%	WCl_6 0.032g W が In に対して 0.03モル%	ベンゾイルア セトン 170.62g	9.60×10^{-3}	98
実施例 4	$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 94.74g	$\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 9.578g Sn が In に対して 10.23 モル%	WCl_6 0.032g W が In に対して 0.03モル%	アセチルアセ トン 105.26g	9.52×10^{-3}	98
実施例 5	$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 94.74g	$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 6.165g Sn が In に対して 10.23 モル%	WCl_6 0.032g W が In に対して 0.03モル%	アセチルアセ トン 105.26g	1.00×10^{-2}	98
実施例 6	$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 94.74g	$\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 6.471g Sn が In に対して 10.23 モル%	WCl_6 0.032g W が In に対して 0.03モル%	アセチルアセ トン 105.26g	1.00×10^{-2}	98
実施例 7	$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 94.74g	SnC_2O_4 5.649g Sn が In に対して 10.23 モル%	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.021g Cr が In に対して 0.03モル%	アセチルアセ トン 105.26g	9.60×10^{-3}	98
実施例 8	$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 94.74g	SnC_2O_4 5.649g Sn が In に対して 10.23 モル%	MoCl_5 0.022g Mo が In に対して 0.03モル%	アセチルアセ トン 105.26g	9.60×10^{-3}	98
比較例	$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 94.74g	SnC_2O_4 5.649g Sn が In に対して 10.23 モル%	無 し	アセチルアセ トン 105.26g	2.30×10^{-2}	98

【0027】

【発明の効果】以上のように本発明では、請求項1に係る透明導電膜形成用塗料では、インジウム化合物と、錫化合物と、W、Cr、Moのうち少なくとも1種以上の元素を含む化合物とを有することにより、塗布後に形成させた透明導電膜の抵抗値が低減して、優れた透明性と高い導電性とを兼ね備えることができる。

【0028】請求項2に係る透明導電膜形成用塗料では、Inに対してSnを2～25モル%含有させることにより、電子のキャリア濃度が高く、抵抗値が低くなり、高い導電性を与えることができる。

【0029】請求項3に係る透明導電膜形成用塗料では、Inに対してW、Cr、Moのうち少なくとも1種以上の元素を0.005～0.3モル%含有させることによ

り、電子キャリア濃度が高くなるとともに、熱分解時にITO粒子の粒成長および結晶化が促進され、抵抗値を下げることで、導電性を高めることができる。

【0030】請求項4に係る透明導電膜では、前記透明導電膜形成用塗料を基板上に塗布し、焼成させて形成したことにより、焼成時におけるITO粒子の粒成長と結晶化を促進させ、W、Cr、Moを添加しない場合よりも抵抗値を約半分に下げることができ、従来の透明導電膜よりも導電性の高い透明導電膜を得ることができる。

【0031】請求項5に係る透明導電膜では、酸化インジウムに対して、Snと、W、Cr、Moのうち少なくとも1種以上の元素とがドーピングされていることにより、ドーパントの作用で、キャリア電子濃度を高め、熱分解

時にITO粒子の粒成長および結晶化を促進させて、高い電気伝導性を発現させることができ、従来の透明導電

膜よりも導電性の高い透明導電膜を得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

FI

H01B 5/14

H01B 5/14